This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

(9) 日本国特許庁.(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59—22050

50 Int. Cl.³ G 03 F 1/02 H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号 J 7447-2H Z 6603-5F 3公開 昭和59年(1984)2月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

60ホトマスク

②特 願 昭57-131830

②出 願 昭57(1982)7月28日

⑫発 明 者 町田光三

川崎市神奈川区守屋町3丁目12

番地日本ビクター株式会社内

⑪出 願 人 日本ピクター株式会社

横浜市神奈川区守屋町 3 丁目12

番地

19代 理 人 弁理士 伊東忠彦

明 細 甞

1. 発明の名称

ホトマスク

2. 特許請求の範囲

ガラス指板の製面に、光蝕刻用の光を透過しない 材料を混入或いは酸材料にて染色され、電子 ビーム 或いは紫外級光にて描画された光蝕刻用光阻止 レンスト膜を設けてなることを特徴とするホトマスク。

3. 発明の詳細な説明

本発明はホトマスクに係り、レジスト級に光色

国用光を透過しない材料を用い、少ない工程で安価に構成でき、しかもクロム欠け等のない高精度
のパターンを得ることのできるホトマスクを提供
することを目的とする。

I C 碁板 取いは 金属板 等を 光 惣 刻 (ホトリング ラフィ) に よ つて 所定 パターン に 敬 細 加工 する 場合、 ブロキシミティタイプ 取いは 稿 小 投 影 タイプ の 加工 で は 破 加工 物 の 上方に 所定 パターン の 光 阻 止 領 域 を 設け られた ホトマスクを 被 加工 物 と 殿 間

して設置し、ホトマスクの上方より然外級光をホトマスクを介して被加工物に照射して被加工物の 所定部分を光蝕刻して所定パターンを得る。この ような光蝕刻に用いるホトマスクには銀塩粒子を 含むゼラテン乳剤を光阻止領域に用いたエマルツ ヨンタイプのものと、クロム膜を光阻止領域に用いたハードマスクタイプのものの2種類が多用されている。

超像特性からみても厚すぎ、シャーブなパターンを付にくく、又、転写を行ないにくい欠点があつた。更に、このものは後述のハードマスクタイプのものに比して柔らかく、損傷し易い等の欠点があった。

第2図仏~町は従来ののは従来ののは従来のの概略図を記り、一下マスクタイプののにないます。回答を記り、ののでは、クロックのでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックを表して、クロックでは、クロックを表して、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックでは、クロックが完成では、クロックを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表して、クタイプを表し、クラインを表し、クラインを表し、クラインを表し、クタイプを表し、クタイプを表し、クタイプを表し、クタイプを表し、クタイプを表し、クラインを表し、クラインを表し、クラインを表し、クラインを表し、クラインを表し、クラ

このものは、製造工程が多く複雑であるために

実施例の製造工程を説明する概略図を示す。 その 製造に厳し、同図のに示すガラス落板7(エマル ジョンタイプ又はハードマスクタイプのいずれの ものに用いられるガラス悲板であつてもよい)の 表面に、同図(B)に示す如く、電子ヒームに感光す る例えばポリメチルメタアクリレート (PMMA)、 OEBR(商品名)、セラチン等のレジスト膜8を スピンコート或いはスプレーコートによつてコー トする。レジスト膜8には予め紫外観光をカット (赤色又は黄色の放長以下を吸収) する染料(例 えばコンゴーレッド、ダイヤシジンレッドH(い ずれも商品名) 収いはフタロシアニン系の染料) が混合されている。との場合、レジスト膜8の膜 厚は、染料の強度により異なるが紫外線光を 95% 以上吸収するような値に設定する。これはレジス ト膜8の茂量の28~38の染料を起入すること により得られる。

次に、一般の似子ピーム接面と同様に、 レジスト 膜 8 に 似子ピームによつて所定パターンを描くと、 何図のに示す如く、 所定パターンに応じた即

安価に酵成し得す、又、クロム膜 5 成膜時に生じ るピンホールヤとの時に進入する風埃等によつて **所期クロム欠けを生じあく、又、レジスト展6成** 膜時に花入する幽埃によつて所謂クロム残りを生 し易く、更に、クロム膜を用いているため、ガラ ス茜板内に含まれるナトリウムイオンとクロムと の化合によつて所謂マウスニップルと称するクロ ム欠けを生じる等の欠点があり、又、歩留り率が 悪く、との点からも安価に構成し得ない欠点があ つた。史に、とのものは、所定パターン形成的の 所聞プランクマスクの状態で8千円(ガラス基板 として5インチの背板ガラスを用いた場合)乃至 2 万円(ガラス基板として 5 インチの石英ガラス を用いた場合)であり、エマルジョンタイプの千 円(ガラス減板として5インチの白板ガラスを用 いた場合)に比して8倍乃至20倍もし、との点 からも安価に秩成し得ない欠点があつた。

分にレジスト膜88が残る。しかる後、これを現像、洗浄、硬化敷焼すると目的のホトマスクが完成する。このものはレジスト膜8a中に紫外観光をカットする柴料が混合されているので、レジスト級8aそのものを紫外線光阻止領域として用い みる。

なお、本実施例のものはクロム膜を用いず、レ ジスト膜等の高分子材料を用いているのでハード

時間昭59-22050(3)

マスクタイプのものより強靱性は劣る。然るに、 献近光は刻加工に多用されているプロキンミテイ タイプ又は弱小投影タイプは被加工物とホトマス クとを値かに腱関させて加工するので、ホトマス クにはそれ役の強靱性は必要でなく、ハードマス クタイプのものに比して短靱性が劣つていても特に関題はない。

その製造に際し、同図のに示すガラス指板 9 の 製面に、同図のに示す如く、重クロム酸カリ又は 東クロム酸アンモンを 1 ~ 2 准量多齢加されたゼ

问図より明らかな如く、染色されたレジスト膜 10a′を有する部分は紫外観光を完全にカントし得る。

なか、上記レジスト級8,10は上記材料の他、ポリウレタン系、ポリカーボネート系、ケイ酸エステル系等の高分子樹脂或いはゴム系レジスト等でもよい。

又、レジスト膜 8 a , 10a'は染料の他、顔料を混合、或いは顔料にて染色されたものでもよい。

又、レジスト膜と染料(又は動料)との組合わせにより光透過率が異なるため、放通の光透過率が得られ、かつ、混合性の最もよい組合わせを適宜通定すればよい。

又、レジスト膜の材料としては、切断されている分子間が世子ビームによつて架橋されるネガ形、及び架橋されている分子間が世子ビームによつて切断されるポジ形に分けられるが、本実原例ではいずれのものも適用し悩る。

又、電子ビームによるパターン摘画では電子によりレジスト膜が奇なして被密なパターンを描向 できなくなることがあるが、この場合、例えば段 タチンのレジスト膜10を例えば1amの膜厚に成膜する。このレジスト膜10は単子ビームにも感応し、紫外融光にも感光する。しかる後、レジスト膜10に電子ビーム或いは紫外級光を照射して所定パターンを描くと同図(C)に示す如く、所定パターンに応じた部分にレジスト膜10aが要る。しかる後、これを現像、洗浄する。

次に、问図CIに示すマスク11を数個用意しておき、これを问図CDIに示す如く、例をはスミノールレンド、カヤノールレッド(いずれも商品名)等の示色系の酸性染料 0.4 m含む染色液 12 中に例えば 2 分間投し、レジスト膜 10a を染色する。しかる後マスク11を被12から取出すと、同図CDIに示す如く、被12にて染色されたレジスト膜10a'を有するマスクが完成する。

餌 5 図に、展學 1 μm のレジスト膜 10a を機能 0.4%、 四层 6 0 ℃の上記染色 被 1 2 中に 2 分間 段した場合のレジスト膜 10a'の 紫外光透過率対波 長特性図 を示す。 回図中、 ライン 4 は水銀灯 h - lineによ つて 初られる 404.7 nmの 紫外銀光を示す ラインで、

化インジウムや酸化パナジウム等の透明の導電性 膜をガラス基板とレジスト膜との間に介押したり、 或いはこれをレジスト膜の最適にコートすること により電子の帯電を防止できる。このような導電 性膜はパターン描画と同時以いはパターン描画後 にエッチング等により容易に除去できる。又、電子帯電の他の防止方法として、レジスト膜そのも のに導電性を等つものを用いてもよい。

他に構成し得、又、クロム版を用いる必要がないので、ピンホールによるクロム欠けやマウスニップルを生じることはなく、ハードマスクタイプに比して高箱度のパターンを得ることができる等の 特長を有する。

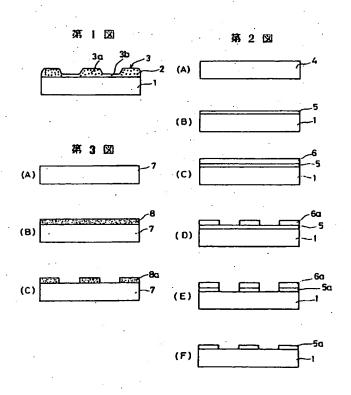
4. 図面の簡単な説明

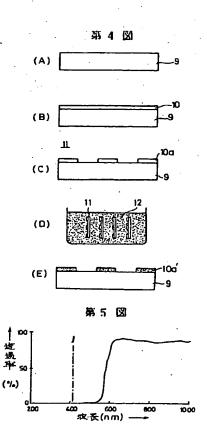
第1図は従来のエマルションタイプのホトマスクの一例の既略正面図、第2図W~(P)は従来のハードマスクタイプの一例の製造工程を説明する妖略図、第3図W~(C)は本発明ホトマスクの第1実施例の製造工程を説明する戦略図、第4図W~(E)は本発明ホトマスクの第2実施例の製造工程を説明する戦略図、第5図は本発明ホトマスクの第2実施例におけるレジスト膜の波長対透過率特性図である。

7 , 9 … ガラス訪板、 8 , 8 a , 1 0 , 10a , 10a'…レジスト映、 1 1 … ホトマスク、 1 2 … 集色液。

存許出額人 日本ビクター株式会社 代 ² 人 弁塩士 伊 東 忠 彦







Publication Number of Patent Application: JP-A-59-22050

Date of Publication of Application:

February 4, 1984

Application Number:

Sho-57-131830

Application Date:

July 28, 1982

Request for Examination: Not made

Inventor:

Machida Kozo

c/o Victor Co. of Japan, Ltd.

12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku,

Kawasaki-shi

Applicant:

Victor Co. of Japan, Ltd.

12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku,

Kawasaki-shi

Representative: Patent Attorney

Ito Tadahiko

Title of the Invention: PHOTOMASK

Description

1. Title of the Invention PHOTOMASK

2. Claim

A photomask characterized by comprising a resist film for blocking light for photolithography disposed on a glass substrate, the resist film mixed with a material opaque to the light for photolithography or stained with the material and patterned by electron beams or ultraviolet rays.

3. Detailed Description of the Invention

The invention relates to a photomask. The object of the invention is to provide a photomask using a material opaque to the light for photolithography for a resist film, capable of being formed by a fewer process steps at low cost, and obtaining a highly accurate pattern with no chromium lack and the like.

When an IC substrate, metal plate or the like is micromachined to form a predetermined pattern by photolithography, in micromachining of a proximity type or reduced projection type, a photomask formed with a light blocking area of a predetermined pattern is placed above a workpiece with distance, ultraviolet rays are irradiated onto

the workpiece from above and through the photomask, and the predetermined portion in the workpiece is etched by photolithography to obtain a predetermined pattern. For the photomask used in such photolithography, two kinds of photomasks are widely used: an emulsion type that a gelatin emulsion containing silver salt particles is used in the light blocking area, and a hard mask type that a chromium film is used in the light blocking area.

Fig. 1 is a schematic front view illustrating one embodiment of the traditional emulsion type of photomask. this photomask, a gelatin emulsion 3 dispersed with silver chloride particles 2 is applied at places corresponding to the photolithographic pattern on the surface of a glass substrate 1, the silver chloride particles 2 are formed to be opaque by irradiating light from above, and the places are used as the light blocking area. However, in the photomask, the dispersed state of the silver chloride particles 2 is not uniform near pattern edges. On this account, the sharpness of the pattern edges is deteriorated. In addition, the gelatin emulsion 3 has a thickness of about four to six micrometers in opaque pattern portions 3a, and about one to three micrometers in clear pattern portions 3b. Therefore, the photomask is too thick in the viewpoint of the image formation characteristics of a lens for use in focusing ultraviolet rays onto the workpiece, having disadvantages of hardly obtaining a sharp pattern and

being hard to transfer. Moreover, the photomask is softer than the hard mask type, which will be described later, having a disadvantage of being easily damaged and the like.

Figs. 2(A) to (F) are schematic diagrams illustrating one embodiment of process steps of fabricating the traditional hard mask type. A chromium film 5 is deposited on the surface of a glass substrate 4 shown in Fig. 2(A) by vacuum deposition or sputtering (Fig. 2(B)). A resist film 6 sensitive to electron beams is coated on the surface of the chromium film 5 (Fig. 2(C)). Electron beams are irradiated onto a resist film 6 in accordance with a predetermined pattern, and the resist film 6 is developed to obtain a resist film 6a of the predetermined pattern (Fig. 2 (D)). Then, the resist film 6a is used to etch the chromium film 5, and a chromium film 5a in the same shape as the resist film 6a is obtained (Fig. 2 (E)). Lastly, the resist film 6a is removed to complete a photomask as shown in Fig. 2 (F) in which the chromium film 5a of the predetermined pattern is formed on the surface of the glass substrate 4.

The photomask has many complicated fabrication process steps, and thus it cannot be formed at low cost. In addition, pinholes generated in depositing the chromium film 5 and dust, dirt and the like contained at this time tend to cause chromium lack. Furthermore, dust and dirt contained in depositing the resist film 6 tend to generate so-called chromium left.

Moreover, because of using the chromium film, the photomask includes a disadvantage that sodium ions contained in the glass substrate are combined with chromium to cause chromium lack, so-called mouse nipples. Besides, the yield rate is not excellent, which is another disadvantage not to form the photomask at low cost from this point. In addition, the photomask costs from eight thousands yen (when a soda lime glass of five inches is used as a glass substrate) to twenty thousands yen (when silica glass of five inches is used as a glass substrate) in a blank mask before a predetermined pattern is formed. The photomask costs 8 to 20 times the emulsion type, which costs one thousand yen (when a clear soda lime glass of five inches is used as a glass substrate), also having a disadvantage not to be formed at low cost from this point.

The invention eliminates the above disadvantages. The embodiments will be described with Fig. 3.

Figs. 3(a) to (C) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of a first embodiment of the photomask in the invention. In the fabrication, on the surface of a glass substrate 7 shown in Fig. 3(A) (any glass substrates for use in the emulsion type and the hard mask type are acceptable), a resist film 8 sensitive to electron beams such as polymethyl methacrylate (PMMA), OEBR (trade name), gelatin and the like is coated by spin coating or spray coating as shown in Fig. (B). The resist film 8 is added with dye for blocking

ultraviolet rays (absorbing wavelengths of red, yellow or below) (for example, dye of Congo Red, Diasizin Red H (both are trade names) or phthalocyanine base) beforehand. In this case, the film thickness of the resist film 8 is varied based on the concentrations of dye, but it is set to such values that absorb 95 or greater of ultraviolet rays. The values can be obtained by adding dye having 2 to 3 of the mass of the resist film 8.

Subsequently, a predetermined pattern is formed in the resist film 8 by electron beams as similar to the general electron beam lithography. Then, as shown in Fig. 3(C), a resist film 8a matching the predetermined pattern is left. After that, the substrate is developed, cleaned, cured, and dried, and then an objective photomask is completed. The photomask has the dye for blocking ultraviolet ray mixed in the resist film 8a, and thus the resist film 8a itself can be used as the ultraviolet ray blocking area.

In this manner, according to the embodiment, the photomask can be formed at lower cost for a shorter time than the traditional example, because of lacking the process steps of depositing or sputtering the chromium film, etching the chromium film, removing the resist film and the like as done in the hard mask type, and chromium lack due to pinholes and mouse nipples are not generated because of no need of the chromium film. In addition, as compared with the traditional

emulsion type, the embodiment can form the resist film thinner, and the pattern edges of the resist film can be formed sharper. It can obtain a sharper pattern, and it can be formed stronger as compared with the emulsion type.

Furthermore, the photomask of the embodiment does not use the chromium film, but uses polymeric materials such as a resist film. Thus, it has a lower toughness than the hard mask type. However, in a proximity type or reduced projection type widely used for photolithography in recent years, a workpiece is slightly spaced to a photomask for processing. Therefore, the photomask does not need toughness so much, and there is no problem in particular even inferior in toughness to the hard mask type.

Figs. 4(A) to (E) are schematic diagrams for illustrating the fabrication process steps of a second embodiment of the photomask in the invention. The photomask of the first embodiment shown in Figs. 3(A) to (C) has dye for blocking ultraviolet rays mixed in the resist film 8, and thus it cannot use ultraviolet rays as the unit to form the predetermined pattern. Then, in the photomask of the second embodiment shown in Figs. 4(A) to (E), a predetermined pattern is formed, and then a resist film is stained with dye. The photomask is formed to use both electron beams and ultraviolet rays after pattern formation.

In the fabrication, on the surface of a glass substrate

9 shown in Fig. 4(A), a resist film 10 added with one to two weight percent of potassium dichromate or ammonium dichromate is deposited to have a film thickness of one micrometer, for example, as shown in Fig. 4(B). The resist film 10 is sensitive to both electron beams and ultraviolet rays. Subsequently, electron beams or ultraviolet rays are irradiated onto the resist film 10 to form a predetermined pattern, and then a resist film 10a is left in the portions matching the predetermined pattern as shown in Fig. 4(C). After that, it is developed and cleaned.

Then, several masks 11 as shown in Fig. 4(C) are prepared and immersed in a stain solution 12 containing 0.4 of red dye such as Suminol Red, and Kayanol Red (both are trade names) for two minutes, for example, and the resist film 10a is stained as shown in Fig. 4(D). After that, the masks 11 are taken out of the solution 12, completing the masks having a resist film 10a' stained with the solution 12 as shown in Fig. 4(E).

Fig. 5 shows a diagram illustrating the characteristics of the transmittance of ultraviolet rays to wavelengths in the resist film 10a' in which the resist film 10a having a film thickness of one micrometer was immersed in the solution 12 of 0.4 concentration at 60°C for two minutes. In the drawing, a line 1 is the line that shows an ultraviolet ray of 404.7 nm obtained by a mercury lamp h-line. As apparent from the drawing, the portion having the stained resist film 10a' can

completely block ultraviolet rays.

In addition, it is acceptable that the resist films 8 and 10 are polymeric resins such as a polyurethane base, a polycarbonate base, and a silicate ester base, or rubber-based resists and the like, other than the above materials.

Furthermore, it is fine that the resist film 8a and 10a' are mixed with pigments, or stained with pigments, other than the dye.

Moreover, the transmittance is varied based on the combination of the resist film with dye (or pigments). Therefore, it is fine to properly select the combinations that can obtain the optimum transmittance and the best mixing property.

Besides, as the materials for the resist film, they are divided into a negative type where electron beams cross-link broken molecules, and a positive type where electron beams break cross-linked molecules. The embodiment can adopt both.

In addition, in patterning by electron beams, the resist film is sometimes charged not to allow accurate patterning. In this case, a transparent conductive film such as indium oxide and vanadium oxide is interposed between the glass substrate and the resist film, and alternatively it is coated over the surface of the resist film, whereby electron charge can be prevented. Such the conductive film can be removed easily in patterning simultaneously, or after patterning by etching.

Furthermore, as a method for preventing electron charge, it is acceptable to use resist film having conductivity in themselves.

As described above, in the photomask according to the invention, the resist film was disposed for blocking light for photolithography on the surface of the glass substrate, the resist film being mixed with the material opaque to the light for photolithography or stained with the material and patterned by electron beams or ultraviolet rays. Therefore, as compared with the emulsion type of photomask, the photomask has shaper pattern edges and thinner film thickness, thus obtaining a shaper pattern than the emulsion type. In addition, the photomask is transferred more easily and stronger than the emulsion type, thus having no possibility of receiving damage. Furthermore, as compared with the hard mask type, the photomask does not have the process steps of depositing, sputtering, etching, removing and the like, and thus the photomask can be formed at lower cost for a shorter time. Moreover, the photmask does not need to use the chromium film. Therefore, chromium lack due to pinholes and mouse nipples are not generated. The photomask has characteristics that a highly accurate pattern can be obtained as compared with the hard mask type, and the like.

4. Brief Description of Drawing

Fig. 1 is a schematic front view illustrating one example of the traditional emulsion type of photomask;

Figs. 2(A) to (F) are schematic diagrams illustrating one example of the fabrication process steps of the traditional hard mask type;

Figs. 3(A) to (C) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of the first embodiment of the photomask in the invention;

Figs. 4(A) to (E) are schematic diagrams illustrating the fabrication process steps of the second embodiment of the photomask in the invention; and

Fig. 5 is a diagram oillustrating the characteristics of the wavelengths to the transmittance of the resist film in the second embodiment of the photomask in the invntion.

7 and 9 ... glass substrate, 8, 8a, 10, 10a and 10a' ... resist film, 11 ... photomask, 12 ... stain solution

Applicant: Victor Co. of Japan, Ltd.

Representative: Patent Attorney Ito Tadahiko

- FIG. 5
- #501 TRANSMITTANCE (%)
- #502 WAVELENGTH (nm)

